

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-258996

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

C01B 31/08

C01B 31/12

(21)Application number : 04-050849

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.03.1992

(72)Inventor : OKUYAMA KOHEI
TAKEDA YOSHITAKA
INAMURA MASAOKI**(54) ELECTRODE OF ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain electrodes which make an electric double-layer capacitor of large capacitance/volume by increasing the surface area of activated carbon rather than by changing the degree of activation.

CONSTITUTION: Pitch material is spun into fiber through a melt spinning method, and fiber is thermally treated into carbon fiber. Carbon fiber is activated with alkaline metal hydroxide water solution, deashed with water or acid, and ground into powder whose maximum diameter is less than 0.2mm, and carbon power is molded into the electrode of an electric double-layer capacitor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-258996

(43) 公開日 平成5年(1993)10月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/00	3 0 1	7924-5E		
C 0 1 B 31/08		Z		
31/12				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平4-50849

(22) 出願日 平成4年(1992)3月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 竹田 由孝

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 稲村 正昭

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサー用電極

(57) 【要約】

【目的】 賦活度を変える以外の方法で活性炭の高表面積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大きい電極を得るところにある。

【構成】 ピッチを原料として溶融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉碎して最大0.2mm以下の実質的な粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピッチを原料として熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉碎して実質的に最大0.2mm以下の粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気二重層コンデンサー用電極に係わるものである。電気二重層コンデンサーは、電気二重層キャパシターとも呼ばれ、近年、バックアップ電源、補助電源等として注目を浴びている。特に、活性炭繊維や活性炭を分極性電極とした電気二重層キャパシターは、性能が優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長している、と言われている。また、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型品に加え、モーター等の補助電源に使われる様な大容量の製品の開発も行われている。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシターの原理は古くから知られていたが、実用的に使われ始めたのは、比較的最近である。これは、分極性電極に高比表面積を持つ活性炭を使用し始めたことと関係すると考えられる。電気二重層キャパシターの静電容量は、電気二重層が形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等によって、主に支配される。実用面では、単位体積当たりの静電容量を高くしてキャパシター体積を小さくするために、電極自体の密度を大きくすることも重要である。

【0003】 すなわち、電気二重層キャパシターの開発の主なポイントは、電極に使う活性炭の性能と電極の製造方法にある。しかしながら、一般には、活性炭の性能向上を目的に高表面積化のための賦活を進めると、細孔の増加で活性炭の密度が小さくなり、単位体積当たりの静電容量が逆に小さくなる。又、静電容量を支配する活性炭性能も十分には解明されていないため、特に、大容量キャパシターに実用的に用い得る活性炭は、まだ無いと言っても過言ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 大容量キャパシターに使用する活性炭を作るには、既存の方法で、賦活を過度に進めて高比表面積にしても、密度が低下するため、単位体積当たりの静電容量が低下して難しい。そこで、本発明の目的は、賦活度を変える以外の方法で活性炭の高表面積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大きい電極を得るところにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、大容量電気二重層キャパシターの静電容量と分極性電極に使う活性炭性能の関係を基礎的に調べた結果、特定の物質を賦

2

活して高比表面積の活性炭で電極を作ると、静電容量を大幅に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明の要旨は、ピッチを原料として熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉碎して実質的に最大0.2mm以下の粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極に存する。本発明において、ピッチを原料に熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維を使用するのは、繊維状物質を賦活すると繊維直径が小さいために、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活した際に、賦活が繊維中心部まで行われやすいためである。

【0007】 炭素質繊維は、光学的異方性相を50%以上含むピッチを原料に熔融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維が好ましい。光学的異方性相の小さいピッチを原料に熔融紡糸して得た炭素質繊維を賦活した場合は、その細孔分布が適切でないためか、静電容量が小さくなる場合がある。賦活の条件は、用いる炭素繊維の直径等により異なるため、一概には言えないが例えばKOHを用いた場合には温度400～800℃好ましくは550～800℃である。賦活剤の使用量は重量比で2～5倍量が好ましい。また、炭素質繊維の平均直径は、光学顕微鏡により繊維20本の直径を測定した時の算術平均値であるが、特に10μm以上200μm以下、より好ましくは50μm以下、最も好ましくは30μm以下がよい。この範囲が好ましい理由は、10μm以下では賦活反応が過度になるためと推測され、一方、直径が大きいと、賦活が繊維全般にわたって均質には起こっていないためと考えられる。

【0008】 比表面積は、窒素の液体窒素温度における吸着量から算出しているが、電極密度が小さくならない限り、大きい方が好ましい。即ち、3000m²/g以上の比表面積があると、より大きい静電容量が得られる。賦活したものを脱灰するのは、アルカリ金属水酸化物の反応後の生成物が活性炭中にあると、異物になり好ましくないためである。さらに、賦活物を脱灰後、粉碎して用いるのは、電極成形の際に0.2mmを超えると繊維の形状が残っていて高密度化しにくいいためか、成形体の密度が大きくなり、体積当たりのキャパシタ静電容量が大きくなりえないためである。

【0009】 炭素質物質を成形する方法は、通常知られている方法を適用することが、可能である。すなわち、ポリ四フッ化エチレンなどバインダーとして知られている物質を1～数%加えて良く混合した後、金型に入れ、加圧成形したり、必要に応じて加圧成形時に熱を加えることも可能である。高温下で成形する時は、1000℃以下の温度にするのが好ましい。1000℃を越えると、炭素質物質が収縮し、細孔が閉塞して、比表面積が低下し、

静電容量が低下することが多いからである。但し、比表面積が低下する温度は、賦活条件をはじめとする製造条件によって多少異なるので、一概には決まらない。

【0010】また、電極成形時に、導電性カーボンブラックその他の導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させても良い。これは、分極性電極の内部抵抗を低減させて電極の体積を有効に使用するためである。

【0011】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、従来より大きい静電容量をもつ電気二重層キャパシターを提供することができる。その結果、用途を、モーターの補助電源等の大きい放電電流が求められる分野にまで拡大することができ、工業的利用上の価値は、非常に大きい。

【0012】

【実施例】以下に、実施例を示し、更に本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

実施例 1

光学的異方性相約90%のピッチを常法により、紡糸した後、熱処理して得た直径12 μ mの炭素質繊維10gを10~20mmの長さで切断した後、50gの水酸化カリウムが溶けた水溶液に浸漬した。その後、繊維を乾燥機内、115℃で乾燥した後、ラボスケールのロータリーキルンに入れて窒素雰囲気下、650℃に昇温し、1時間保持した後、室温に冷却した。水洗を5回実施した後、乾燥機に入れて115℃で乾燥した。得られた炭素質物質を200 μ m以下に粉碎した。得られた粉体の比表面積は、カルロエルバ社製の窒素吸着装置で測定し、Cranston-Inkley法で計算した結果、3370m²/gであった。次に、この粉体を、上記ロータリーキルンに再び入れて、窒素雰囲気下、900℃に昇温した。得たサンプル1gに"テフロン"0.02gを加え、良く混合した後、日本分光製油圧プレスで直径2mm、厚さ1.5mmになるように加圧成型して円盤状の電極を得た。この方法で作成した2枚の電極の間に三菱化成(株)製のポリエチレン製セパレーターを入れた後、集

電体に使う白金板2枚で全体を挟み込み、さらに、集電体、ペレット、セパレーターが良く接触するように一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔を持つテフロン板で挟み込んだ。こうして得たキャパシター電極部を、ピーカー内にある30重量%の硫酸中につけ、電極に付着している空気泡を除いて、電気二重層キャパシターを作った。北斗電工製充放電装置と千野製作所製X-Tレコーダーを使用して、室温下、約160mAの定電流充放電サイクルテストを10回繰り返し、静電気容量を測定した。放電カーブから常法にて求めた静電容量の平均値は、51.1Fであった。

実施例 2

実施例1において、ロータリーキルンで昇温し、1時間保持する温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にして実験をした。この結果、得られた粉体の比表面積は、約3600m²/gとなり、これから作ったキャパシターの静電容量は、50.1Fであった。

実施例 3

実施例2において、炭素質繊維を浸漬する水溶液中に含まれている水酸化カリウムの量を40gにした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は、51.0Fであった。

実施例 4

実施例1、2において、ロータリーキルンで昇温し、1時間保持する温度を550℃とした以外は、実施例1と同様にして実験をした。この結果、得られたサンプルの比表面積は、約2650m²/gとなり、これから作ったキャパシターの静電容量は、29.7Fであった。

実施例 5

実施例1において、炭素質繊維の平均直径を9 μ mとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は14.7Fであった。

実施例 6

実施例1において、炭素質繊維の平均直径を20 μ mとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は48.7Fであった。